Mikroskopisch-chemische Untersuchung einiger Silurgesteine Norwegens und Böhmens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

Jacob Laible

aus Buch am Wald.

München 1891.

Druck der Münchner Handelsdruckerei & Verlagsanstalt M. Poessl

Goethestrasse 3.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit, welche ich der hochlöblichen philosophischen Fakultät vorlege, gab eine Anzahl Silurgesteine Norwegens, welche mir von Herrn Professor Dr. A. Hilger zur Untersuchung übergeben worden waren. Die Thatsache, dass von den Silurgesteinen Norwegens keine chemische Untersuchung vorlag, nicht minder der Umstand, dass es von Interesse schien, Silurgesteine von verschiedenen Lagerstätten einer eingehenden mikroskopischen und chemischen Untersuchung zu unterziehen, veranlassten mich, nicht bloss die Silurgesteine Norwegens, sondern auch eine Anzahl Silurgesteine Böhmens in der angedeuteten Richtung zu untersuchen. Die Analysen wurden ausgeführt in dem Laboratorium des Herrn Professor Dr. A. Hilger. Herrn Professor Dr. A. Hilger, meinem hochverehrten akademischen Lehrer, sage ich für seine Hilfe, die er mir in so reichem Masse zu Theil werden liess, meinen besten Dank.

Zur Untersuchung gelangten folgende Gesteine:

1. Dunkler Kalk von Birid.
2. „ „ „ Öksna.
3. „ „ „ Helgö.
4. Paradoxideskalk von Granum.
5. Graptolithenschiefer aus der Anthrakonitétage von Dworek bei Prag. Etage E. 1.
6. Graptolithenschiefer von Sct. Procop bei Prag, Etage E, e, 1.
7. Orthoceratitenkalk von Lochkow, Etage E, e, 2.
8. Schwarzer Marmor von Lochkow, Etage F, f, 1.
9. Tentakulitenkalk von Hluboĉepy, Etage G, g, 2.
10. Rother Kalk von Hluboĉepy, Etage G, g, 3.

Die 4 ersten Kalke gehören dem Silurgebiete Norwegens, die übrigen dem Böhmens an.

Was nun die Lagerungsverhältnisse der Gesteine Norwegens betrifft, so stammen sie aus dem Silurbecken von Christiania, aus Birid, Helgö, Öksna und Granum. Nach Th. Kjerulf*) gehören jene Kalke den Primordialschichten an. Der Biridkalkstein bildet eine Leitschicht. Er ist von Birid aus westlich über

*) Th. Kjerulf, Geologie Norwegens.

Torpen und Etnedal, östlich über Amot und den Osen See bis zur Elta im Trysildal verfolgt. Man kennt in ihm keine Versteinerungen. Diesen Biridkalkstein, ebenso den von Granum setzt Kjerulf in die Etage 1, a, in den ältesten Teil des Sparagmitgebietes, den von Oksna in die Etage 1, c, in das mittelste Paradoxidesniveau, mit Par. Tessini, Par. rugulosus. Der Kalk von der Insel Helgö ist dem Ober-Silur der Etage 6 und 7 zuzurechnen. Es finden sich hier Pentamerus und Encriniten.

Nun zu den böhmischen Kalken! Diejenigen Gesteine, welche der Etage E angehören, in unserem Falle hier: Graptolithenschiefer und Orthoceratitenkalk gehören nach von Hauer*) den Littener Schichten e, 1 und den Lochkow oder Kuchelbader Schichten e, 2 an. Die Littener Schichten sind schwarze Thonschiefer mit Graptolithen, die Kalkknollen einschliessen; die Lochkower Schichten enthalten meist dunkel gefärbte, bituminöse Kalksteine mit Petrefacten.

Die Etage E, f, 1, hier der schwarze Marmor von Lochkow, gehört ebenfalls noch zu den Lochkower Schichten. Diese Etage enthält schwarze oder dunkelgraue Kalksteine, welche nicht bituminös sind.

Die Etage G, aus der vorliegender Tentakulitenkalk und rother Kalk stammen, wird als Braniker Schichten bezeichnet. Die Schicht g, 3 enthält in mächtigen Bänken graue Knollenkalke mit eingeschlossenen Quarz-Concretionen, während g, 2 aus thonigen Schiefern besteht, die Kalkknollen führen. In jeder dieser Stufen kommen Diabase vor.

Die Silurformation ist im Verhältnis zu andern Formationen, wie Trias und Jura noch wenig Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gewesen. Es finden sich nur spärliche Literaturangaben, welche ich zunächst in ihrem wesentlichen Inhalt folgen lasse.

A. Kuhlberg, die Insel Pargas, chem. geogno. untersucht. Arch. f. Nat. f. Liv-, Ehst- und Kurland. 1. Serie, Band IV, Dorpat 1867.

J. Lemberg, die Gebirgsarten der Insel Hochland. Arch. f. Nat. f. Liv-, Ehst- und Kurland. 1. Serie, Band IV, Dorpat 1868.

Diese beiden Arbeiten enthalten Analysen von Graniten, Gneissen, Glimmerschiefern, Kalksilikaten, Porphyren, Dioriten, Amphiboliten und Serpentinen. Für vorliegende Gesteine, die ja sedimentärer, mehr oder weniger dolomitischer Natur sind, sind diese Arbeiten als Vergleichsmaterial nicht zu gebrauchen.

A. Göbel, über das bedingende der Färbung in den grauen und gelben Dolomiten und Kalksteinen der oberen silurischen Gesteinsgruppe. Arch. f. Nat. f. Liv-, Ehst- und Kurland. 1. Serie, Band 1. Dorpat 1854.

A. von Inostranzeff, Untersuchung von Kalksteinen und Dolomiten als Beitrag zur Kenntnis des Metamorphismus.

Mineralog. Mitth. von Tschermak 1871.

In seinen Analysen:

Ca CO_3	38—95%
Mg CO_3	1—44%
unlöslich	1—36%.

*) v. Hauer, die Geologie und ihre Anwendung auf die Kenntnis der Bodenbeschaffenheit der österreichisch-ungarischen Monarchie.

Auf die Theorie von v. Inostranzeff, in wiefern die Zwillingsstreifung der Krystalle als wichtiges Unterscheidungsmerkmal für Calcit und Magnesit aufzufassen ist, und auf die Arbeit Göbels werde ich bei der mikroskopischen Beschreibung noch zurückkommen.

Oscar Rummler, über die chemische Zusammensetzung der Kalksteine von Dworek bei Prag. Verhandlung der geolog. Reichs. 1871.

Rummler veröffentlicht hier Analysen von Silurgesteinen, welche den Obersilurischen Etagen G, F. E angehören. Ich theile die Analysen mit. E, 1 Graptolithenschiefer; E, 2 dunkelgraue Orthoceratitenkalke; F, 1 schwarze bituminöse Kalke; F, 2 marmorartige Kalke; G, g, 1 graue knollige Kalke.

	G,1.	F,2.	F,1.	E,2.	E,1.
Ca CO_3.	72,41	89,30	66,52	89,41	69,76
Mg CO_3.	spur.	8,93	4,27	0,95	1,10
lösl. Si O_2.	2,43	—,—	2,03	0,19	1,54
unlösl. Rückst.	15,68	0,78	15,32	2,12	14,76
Bitumen.	6,99	spur	10,32	5,10	10,06
H_2 O.	0,35	0,13	0,28	0,17	0,54

Die Werthe für die einzelnen Bestandteile bewegen sich innerhalb eines ausserordentlich weiten Rahmens, nirgends ist eine constante Zusammensetzung der verschiedenen Schichten zu bemerken.

Petzoldt, über die Ursache der grauen Färbung neptunischer Gesteine. Journ. f. Chem. 54, Band 63.

	in H Cl unlösl.	Fe S_2	C	org. Subst.
Dolomite u. dolomitische Kalke.	14,90	0,35	0,102	0,176
	14,11	0,35	0,084	0,145
	13,00	0,31	0,101	0,174
	25,4	0,31	0,160	0,276
	35,2	1,46	0,213	0,367
	26,61	—	0,131	0,226
	23,9	—	0,220	0,379
	29,8	—	0,463	0,798

Was dieser Forscher, im Gegensatz zu der Arbeit von Göbel über die dunkle Färbung dieser Gesteine aussagt, das werde ich bei dem Resultat der mikroskopischen Analyse der von mir untersuchten Gesteine noch hervorheben.

Dav. Forbes Analyse silurischer und cambrischer Gesteine. Journ. f. Chem. 57. Band 62.

Ca CO_3.	90,09	39,54	19,51	79,97	63,10	73,34
Mg CO_3.	1,26	1,85	1,04	0,52	0,80	0,28
Al_2 O_3+Fe_2 O_3.	2,30	4,68	1,21	0,82	8,51	1,16
P_2 O_5.	0,46	0,61	0,14	0,56	0,55	0,44
unlösl.	5,13	52,27	73,13	17,85	26,98	24,03
Org. Subst. und H_2 O.	0,76	1,26	4,97	0,56	0,33	0,75

Die Grenzwerthe für Ca CO_3 liegen zwischen 19 und 90
„ „ „ den in H Cl unlösl. Theil zwischen 5 und 52.
Ziemlich constant sind die Zahlen für Mg CO_3 und P_2 O_5.

Nach Dav. Forbes: „Alle Flötzkalke verdanken ihre Entstehung dem organischen Leben, wiewohl der Apatit zersetzter Granite leicht hätte die Phosphorsäure liefern können und selbst manche Kalkspäthe Phosphorsäure enthalten. Da nun die Thiere meist keine, oder nur kleine Mengen von Magnesiasalzen führen, so ist der Magnesiagehalt auf Rechnung einer späteren Infiltration zu setzen. Daher könne es magnesiahaltige Kalksteine jeglichen Alters geben und die Ansicht Kjerulfs, dass es erst mit der Devonformation solche gebe, sei sehr in Frage zu stellen."

Lemberg, chem. geol. Untersuchung einiger Kalklager der finnischen Schären-Insel Kimits.

Zeitschrift der deutsch geol. Gesellschaft. 22. 1870.

H_2O.	1,88	1,45	0,92	0,99	0,88	0,40	1,49	0,60	0,64
$CaCO_3$.	1,22	4,79	8,92	10,30	12,34	0,94	11,14	0,31	0,59
SiO_2.	54,93	47,75	53,59	48,66	54,83	68,88	56,10	59,61	58,70
$Al_2O_3+Fe_2O_3$.	22,57	18,57	20,34	24,23	17,36	16,49	17,25	22,75	24,57
Ca O.	12,71	18,51	10,63	10,48	8,72	0,91	8,45	9,02	7,70
K_2O.	2,67	—	1,80	1,47	3,37	10,85	2,64	2,15	1,22
Na_2O.	1,19	1,24	1,85	2,55	1,22	1,16	1,41	4,20	4,62
Mg O.	2,98	7,84	2,58	0,90	1,40	0,33	1,99	1,96	2,15

$CaCO_3$	0,31—12,34
Ca O.	0,91—12,71
Mg O.	0,40—7,84.

Lemberg, chem. Untersuchung eines unterdevonischen Profils an der Bergstrasse in Dorpat.

Arch. f. Nat. f. Liv-, Ehst-, Kurland. 1. Serie. Band 2. Dorpat 1866.

Als Untersuchungsmaterial dienten hier Lemberg verschiedene Sande, Thone, Mergel und Dolomitmergel.

I.

Resultate der mikroskopischen Untersuchung der Silurkalke Norwegens und Böhmens.

Bevor ich das Resultat dieser Untersuchung mittheile, dürfte es nicht unzweckmässig sein, mit ein paar Worten der Herstellung der Präparate zu gedenken. In manchen Fällen ist es ausserordentlich schwierig, brauchbare, durchsichtige Präparate herzustellen. Die Kalke und Dolomite werden um so schwieriger durchsichtig, je feinkörniger sie sind. Das erste grobe Schleifen wurde auf dem Schleifstein besorgt. Hierauf wurde das Präparat auf den Objektträger mit Kanadabalsam aufgekittet. Jedesmal muss der Kanadabalsam stark kochen, so dass der Dünnschliff auf dem Objektträger herumschwimmt. Dieses Verfahren bietet zwei Vortheile, einmal dringt der Kanadabalsam in die Poren des Gesteins ein, wodurch bei dem Weiterschleifen einigermassen ein

Zerbröckeln und Zerfall der Gesteinselemente verhindert wird, auf der andern Seite wird der Kitt nach dem Kochen sehr rasch hart, ohne jedoch zu spröde zu werden. Bei dem weiteren Schleifen nimmt man einen immer feineren Smirgel. Bei dem letzten Feinschleifen empfiehlt es sich sehr, das aufgekittete Präparat mit einem sehr weichen Korke und sehr feinen Smirgel zu bearbeiten. Auf diese Weise ist es möglich, sehr dünne Schliffe zu erzielen. Als eine unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Arbeit möchte ich noch das hinstellen, dass alle Ränder des Präparates von Canadabalsam umschlossen sein müssen. Ist dies nicht der Fall, so geht dasselbe trotz aller Vorsicht meist in Trümmer. Um die unlöslichen Bestandtheile von den löslichen gesondert zu erhalten, wurde das Objekt zum Theil mit Canadabalsam bedeckt und in Salzsäure gelegt. Nach der Entfernung des Calcium und Magnesiumcarbonates bekommt man einen besseren Ueberblick über die Lagerung der unlöslichen Bestandtheile.

Nach dieser kurzen Schilderung des Verfahrens, das bei der Herstellung der Objekte zur Anwendung kam, wende ich mich nun zu den Thatsachen selbst, die sich aus der mikroskopischen Untersuchung ergaben.

Zunächst ist zu constatieren, dass sämmtliche Kalke nur krystallinischen kohlensauren Kalk besitzen, was sich aus dem Verhalten gegen polarisiertes Licht zu erkennen gibt. Dieselben sind also als körnig krystallinisch, aber wegen der meist sehr geringen Grösse der Körner als kryptokrystallinisch zu bezeichnen. Die Grösse der Körner ist ziemlichen Schwankungen unterworfen. In den meisten Fällen wurden sie gemessen. In das Ocular wurde ein Mikrometer eingesetzt und damit die Grösse der Körner bestimmt. In der Regel sind die Körner in ein und demselben Gestein von gleicher Grösse, doch finden sich auch in dem nämlichen neben ziemlich gleichen solche von bedeutend grösserem Umfang. In den verschiedenen Gesteinen jedoch gehen die Zahlen über die Grössenverhältnisse ziemlich auseinander, obwohl sämmtliche Gesteine mit dem blossen Auge betrachtet, gleichmässig kryptokrystallinisch erscheinen. In dem Kalke von Birid beträgt die Länge der Kalkspathkrystalle 0,024 bis 0,03 mm, die Breite ebensoviel; Zwillingsstreifung fehlt hier. Beträchtlich grösser werden sie in dem Kalke von Oksna, 0,06—0,09 mm lang, 0,045 bis 0,06 mm breit; hier ist Zwillingsstreifung zu sehen. In dem Kalke von Helgö kommt Kalkspath von verschiedener Grösse vor, bald grosse, bald kleine Krystalle, von denen die grösseren einfache, doppelte, ja dreifache Zwillingsstreifung zeigen, was namentlich in polarisirtem Licht sehr schön hervortritt.

Ausserordentlich feinkörnig ist der Paradoxideskalk von Granum; Kalkspathkrystalle von 0,002—0,004 mm Breite und 0,005—0,008 mm Länge finden sich hier.

Ebenso verhält es sich mit den böhmischen Gesteinen. Grössere und kleinere Kalkspathkörner kommen in ein und demselben Gestein vor, die ersteren jedoch in weit geringerer Zahl. Die Grösse derselben kommt den 3 erstgenannten ziemlich gleich, während eine solche Feinheit des Kornes wie bei dem Kalk von Granum hier nirgends zu finden ist. Bemerkenswerth ist ferner, dass stets nur die grösseren Kalkspathkrystalle einfache und mehrfache, parallele und gekreuzte Zwillingsstreifung zeigen. Bei der parallelen Zwillingsstreifung gehen manche Streifen durch den ganzen Krystall hindurch, manche

verlieren sich in der Mitte, wieder andre in der ersten oder zweiten Hälfte desselben.

Ich möchte mir erlauben, hier einiges gegen die Theorie von v. Inostranzeff ins Feld zu führen. Genannter Forscher stellt als charakteristisches Merkmal das Auftreten oder Fehlen von Zwillingsstreifung zur Unterscheidung von Calcit und Magnesit hin. Er sagt, reiner Calcit besitze immer Zwillingsstreifung, Krystalle ohne dieselbe seien als Magnesit anzusprechen. Da nun in unsrem Falle die Anzahl von Krystallen mit Zwillingsstreifung gegenüber denen ohne dieselbe eine verschwindend kleine ist, müsste eine ungeheuere Menge kohlensaurer Magnesia in den untersuchten Gesteinen enthalten sein. Was sagt dazu die chemische Analyse? Beim Vergleich der aufgestellten Tabellen stellt sich das gerade Gegentheil heraus. Die Menge des kohlensauren Kalkes überwiegt bedeutend die der kohlensauren Magnesia. Auf vorliegenden Fall möchte demnach die Theorie von v. Inostranzeff keine Anwendung finden.

Was die in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile dieser Kalke betrifft, so ist dies Quarz, organische Substanz und zersetzte Reste von Silikaten u. a.

Der Quarz gibt sich im polarisirten Licht durch sein prächtiges Farbenspiel leicht zu erkennen. Die Quarzkrystalle sind zwischen denen des Kalkspathes eingebettet. In den beiden norwegischen Gesteinen von Birid und Helgö erreichen sie eine beträchtliche Grösse, eine Länge von 0,09—0,13 mm und eine Breite von 0,06 mm. In allen andern Gesteinen stehen sie den beiden ebengenannten an Umfang bedeutend nach. Die grösseren Quarzkörner sind seltener, die kleineren dagegen in Unmasse vorhanden. Dass diese Krystallfragmente Quarz sind, dafür spricht ausser dem charakteristisch optischen Verhalten auch noch ihre Form, eckige Umrisse, nirgends ebene Flächen. Damit stimmt auch der durch die Analyse in den meisten Fällen als sehr hoch festgestellte Kieselsäure-Gehalt, während die Mengenverhältnisse der Alkalien in dem in Salzsäure unlöslichen Theil sehr gering sind. Die in Quarzkrystallen so häufigen Einschlüsse fehlen auch hier nicht. Aus dem Fehlen jeder Krystallfläche müssen wir schliessen, dass der Quarz aus zertrümmerten Quarzkrystallen herstammt und nur mechanisch dem Wasser beigemengt wurde, während der Kalk auf chemischem oder organischem Weg sich ausschied. Nur können wir unmöglich glauben, die einzelnen Bestandtheile seien weit hertransportirt worden; denn sonst hätten sich Ecken und Kanten nicht in solcher Schärfe erhalten können. Dass diese in Salzsäure unlöslichen Rückstände eingeschwemmt worden sind in das Meer, das kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia gelöst enthielt, dafür spricht das Fehlen jeder Krystallform, die Unmöglichkeit ein bestimmtes Mineral aus der Analyse zu berechnen und die physikalische Beschaffenheit, die sie als nicht polarisirende und zersetzte Substanzen ganz ähnlich dem Schlamm der Flüsse erkennen lässt.

Wurden Splitter sehr dünn geschliffen, so konnte man schon mit unbewaffnetem Auge die Quarzkrystalle als feine wie Nadelspitzen funkelnde Pünktchen unterscheiden. Ebenso liessen sich auch kleine Glimmerplättchen erkennen.

Der Graptolithenschiefer aus der Anthraconitétage ist eine Concretion. Dieselbe ist aussen von einer gelben Verwitterungsrinde bedeckt. Innen besitzt

sie dasselbe kryptokrystallinische Gefüge wie die übrigen Kalke. Beim Zerreiben entwickelt ein jeder dieser Gesteine einen eigentümlichen Geruch. Derselbe rührt offenbar von den organischen Substanzen her.

Werden die Kalke längere Zeit mit Salzsäure erwärmt, so bleibt die organische Substanz neben dem Quarz und den übrigen unlöslichen Theilen zurück. In manchen Fällen, wie bei dem Kalk von Oksna fühlt sich der in Salzsäure unlösliche Rückstand dem Russ ähnlich zwischen den Fingern an.

Diese schwarz erscheinende, feinkörnige Masse ist vorzugsweise zwischen den einzelnen Körnern, bei dünnen Präparaten in gleichsam sie umsäumenden Streifen abgelagert; doch findet sie sich auch in ganz feinen Körnchen, theils auf, theils offenbar in den Krystallen eingeschlossen. Ja manchmal ist die organische Substanz so verteilt, dass es den Anschein hat, als ob hier Ueberbleibsel von Pflanzenzellen vorlägen. Durch diese schwarze Masse ist offenbar die Farbe des Gesteins bedingt. Wird das pulverisirte Gestein einige Zeit dem Gebläse ausgesetzt, so wird es weiss.

Göbel, dessen Arbeit ich in der Einleitung erwähnte, leitet die dunkle Farbe verschiedener Kalke und Dolomite von dem Gehalt an Schwefelkies her. Diese Ansicht kann für die russischen Silurgesteine ihr Recht haben, für sämmtliche hier untersuchten Gesteine passt sie jedoch nicht. Nur zwei Gesteine haben Schwefelkies, der Kalk von Oksna und Graptolithenschiefer von Dworek. Es müssten also die andern Gesteine, die keinen Schwefelkies enthalten, nicht gefärbt sein. Dies ist durchaus nicht der Fall. Im Gegenteil, wurde bei den eben erwähnten Kalken der Schwefelkies mit Königswasser oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali ausgezogen, so blieb der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch gerade so schwarz wie vorher. Jedenfalls ist die Kohle ausserordentlich fein verteilt in diesen Gesteinen, denn man sollte nach dem Aussehen derselben eine noch viel grössere Menge Kohlenstoff vermuthen, als aus der chemischen Analyse hervorgeht.

Ich möchte hier einige Worte aus einer Arbeit von Petzoldt anführen: „Die Färbung der Gesteine rührt nicht, wie Göbel behauptet von Schwefelkies her, sondern von Kohlenstoffgehalt.

	C.	org. Subst.
sehr dunkelgrau.	0,213%	0,367%
viel heller.	0,16	0,276
beinahe ebenso hell als vorige.	0,131	0,226
am hellsten.	0,084	0,145

Die organische Substanz ist vollständig ausreichend, um in ihr nicht allein die Ursache der Färbung überhaupt, sondern auch je nach ihrer grösseren oder geringeren Menge, in welcher sie beigemengt ist, die Veranlassung zur helleren oder dunkleren Färbung des Gesteins zu erkennen.“

Zum Schluss erwähne ich noch, dass in dem Tentakulitenkalk von Hluboĉepy, in dem rothen Kalk von ebendaselbst und in dem Orthoceratitenkalk sich Einschlüsse vorfinden, die von niederen Lebewesen herrühren, ohne dass es möglich wäre, festzustellen, von welchen Ueberresten, ob von Foraminiferen oder Coccolithen diese Einschlüsse herrühren.

II.

Chemische Untersuchung.

Bei der qualitativen chemischen Prüfung der Gesteine zeigte sich, dass überall reichlich Calciumcarbonat, mehr oder weniger Magnesiumcarbonat, ferner reichlich Calciumphosphat vorhanden war. Die Eisen- und Thonerdemengen in der salzsauren Lösung waren verhältnismässig gering; an organischer Substanz, resp. kohlenstoffreichem Materiale fehlte es in keinem Gesteine.

Der in Salzsäure unlösliche Theil zeigte an Bestandtheilen Thonerde, Eisenoxyd, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Kieselsäure neben der kohlenstoffreichen Substanz.

Es schien daher zweckmässig bei der quantitativen Bestimmung zu berücksichtigen, den Gehalt an Wasser, an Kohlenstoff und Wasserstoff, die Bestandtheile des in Salzsäure löslichen und unlöslichen Theils, auch in zwei Fällen den Gehalt an Schwefel.

Die Trennung des Eisenoxydes von Thonerde wurde unterlassen, ebenso konnte es nicht als wertvoll erscheinen, von sämmtlichen Gesteinen vollständige Analysen auszuführen, weshalb man sich bei den böhmischen Gesteinen darauf beschränkte, nur die wesentlichen Bestandtheile festzustellen. Der Gang, der bei der quantitativen Analyse eingeschlagen wurde, war folgender.

Das feingepulverte lufttrockene Gestein wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade mit Salzsäure von 1,16 spez. Gewicht digerirt. Nachdem die Kieselsäure durch Verdampfen zur Trockne und Wiederaufnahme mit Salzsäure abgeschieden war, wurde die salzsaure Lösung mit Salpetersäure oxydirt und mittelst Ammoniak die Hydroxyde des Aluminiums und Eisens ausgefällt. Nach Ausfällung des Kalkes im Filtrate der Ammonfällung mittelst Ammoniumoxalat und Bestimmung als Calciumoxyd wurde das kalkfreie Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt und die Magnesia als Magnesiapyrophosphat bestimmt, in dem andern nach Ausfällen der Magnesia durch Barythydrat das Kalium als Kaliumplatinchlorid, das Natrium als Chlornatrium aus der Differenz.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde nun längere Zeit mit kohlensaurem Natron und Aetznatron ausgekocht, um etwaige hydratische Kieselsäure an das Alkali zu binden. Diese Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die Kieselsäure nach der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Die Rückstände zeigten nach dieser Behandlung die schon erwähnte tief schwarzbraune bis schwarze Farbe. Sie wurden vor der weiteren Aufschliessung stark geglüht.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure war fast resultatlos, weshalb von diesem Zersetzungsverfahren Umgang genommen werden musste und sofort mit Fluorwasserstoff die Aufschliessung des Silikates bewerkstelligt wurde. Es sei hier noch bemerkt, dass die kohlenstoffreiche, in Säuren unlösliche Substanz von dem Aetznatron in keiner Weise verändert wurde.

Die Ermittlung des Kohlenstoffes, eventuell auch Wasserstoffgehaltes in dem in Salzsäure unlöslichen Theil schien von Werth, weshalb die jeweiligen nach der Behandlung mit Salzsäure resultirenden getrockneten Rückstände im Sauerstoffstrom verbrannt wurden, um die hiebei entstehenden Mengen von

Kohlensäure und Wasser nach der Methode der Elementaranalyse festzustellen. Der Kalkstein von Öksna und Graptolithenschiefer von Dworek erheischten wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an Schwefelkies ein etwas anderes Verfahren bei der Verbrennung. Vor das Chlorcalciumrohr wurde eine U röhre vorgelegt, die mit Bleihyperoxyd und Bimssteinstückchen gefüllt war zur Zurückhaltung der schwefligen Säure.

Die gebundene Kohlensäure wurde theils in dem Apparate von Kolbe-Fresenius durch Zunahme der Kaliapparate, teils in dem Apparate von Bunsen aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Zur Ermittlung der Gesammtkieselsäure sowie der Phosphorsäure wurde eine besondre Menge genommen. Das lufttrockne Gesteinspulver wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die Schmelze mit Salzsäure aufgenommen, zum Zweck der Kieselsäureabscheidung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und die abgeschiedne Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt. Der getrocknete Ammonniederschlag, der die Phosphorsäure enthielt, wurde nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Lösung der Phosphorsäure wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Ammoniummolybdat versetzt, das ausgeschiedene phosphormolybdänsaure Ammon in Ammoniak gelöst und endlich die Phosphorsäure mit Magnesiasulfat und Chlorammonium gefällt.

Störend wirkte bei den schon oben erwähnten Gesteinen der Schwefelkies. Derselbe wurde vor der Aufschliessung mit Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen mit Königswasser entfernt. Der hiebei erhaltene Rückstand wurde jetzt erst mit Flusssäure weiter behandelt.

Die Gesammtmenge des Schwefels wurde in einer besonderen Portion der ursprünglichen Substanz durch Ueberführung in Schwefelsäure ermittelt und die Eisenmenge, welche mit dem Schwefel zu Schwefelkies verbunden war, aus dem Schwefel berechnet, was vollkommen berechtigt erschien, da nach vorheriger Prüfung das Gestein keinen Gyps enthielt.

Die in Salzsäure unlöslichen Theile wurden jeweilig nach Entfernung der hydratischen Kieselsäure mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen und zur Trennung der an Kieselsäure gebundenen Bestandtheile die bereits erwähnten Methoden benützt.

Ich lasse nun die Resultate der quantitativen Analyse in tabellarischer Uebersicht folgen, und zwar zunächst in Tabelle I die Resultate der Gesammtanalyse, Bauschanalyse, in Tabelle II den in Salzsäure löslichen, in Tabelle III den in Salzsäure unlöslichen Theil. Die folgende Tabelle IV gibt ferner eine Uebersicht über den Procentgehalt an in Salzsäure löslichem und unlöslichem Materiale, an Calcium und Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat, sowie besonders auch über den Procentgehalt an Dolomit, resp. das Verhältnis zwischen Dolomit und reinem Calcit.

Tabelle I. Bauschanalyse.

	Norwegen.				Böhmen.					
	Kalk von Birid.	Kalk von Öksna.	Kalk von Helgö.	Paradoxideskalk von Granum.	Graptolithenschiefer von Snct. Prokop étage E, e, 1.	Graptolithenschiefer von Dworek étage E, 1.	Orthoceratitenkalk von Lochkow E, e, 2.	Schwarzer Marmor von Lochkow. F, f, 1.	Tentakulitenkalk von Hlubočepy G, g, 2.	Rother Kalk von Hlubočepy G, g, 3.
Al_2O_3 f+e_2O_3.	2,79	3,55	3,42	16,51	10,91	3,06		5,12	14,94	
Ca O.	48,34	49,77	42,41	28,17	26,71	46,24	54,10	26,63	27,95	47,33
Mg O.	0,62	1,79	0,93	2,10	1,28	1,91	0,60	2,49	1,03	3,42
K_2O.	1,58	1,57	1,70	2,91	2,04	0,94		1,10	2,41	
Na_2O.	2,75	0,79	1,09	2,53	2,10	1,27		1,52	1,36	
SiO_2.	7,65	4,38	14,32	22,48	30,13	5,04	1,31	35,54	26,16	3,83
CO_2.	33,09	33,01	33,30	23,02	20,40	35,79	43,01	23,56	20,12	40,88
P_2O_5.	0,10	0,13	0,06	0,39	0,05	1,02	0,11	0,68	1,31	1,30
C.	0,01	1,68	0,60	0,91	2,69	2,97	4,17	0,09	1,43	—.
H.	0,03	0,06	0,15	0,70	0,29	1,48	1,62	0,02	0,84	—,—
H_2O.	2,30	1,73	2,13	2,39	3,36	1,55	2,05	2,92	2,42	1,12
S.	—,—	0,07	—,—	—,—	—,—	0,06	—,—	—,—	—.—	—.—
	99,26	98,53	100,11	102,11	99,96	101,33		99,67	99,97	

Tabelle II. In H Cl. lösl. Theil.

	Norwegen.				Böhmen.					
	Kalk von Birid.	Kalk von Oksna.	Kalk von Helgö.	Paradoxideskalk von Granum.	Graptolithenschiefer von Snct. Prokop etage E, e, 1.	Graptolithenschiefer von Dworek etage E, 1.	Orthoceratitenkalk von Lochkow etage E, e, 2.	Schwarzer Marmor von Lochkow etage E, f, 1.	Tentakulitenkalk von Hlubočepy etage G, g, 2.	Rother Kalk von Hlubočepy etage G g, 3.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.	0.92	1.75	1,75	10,24	2,77			2.37		
Ca O.	48,34	49.77	42,41	28,17	26,71	46,24	54,10	26,63	27,95	47,33
Mg O.	0,62	1,75	0,77	1,94	0,95	1,73	0,58	2,32	1,01	3,31
K_2O.	0,83	1,10	1,05	1,12	0,45			0,51		
Na_2O.	2,18	0,65	0,62	1,46	1,00			1,05		
SiO_2.	1,00	0,10	0,91	0,03	1,65	0,2	0,5	0,48	Spuren	0,02
CO_2.	33,09	33.01	33.30	23.02	20,40	35,79	43,01	23,56	20,12	40,88
P_2O_5.	0,10	0,13	0,06	0,39	0,05	1,02	0,11	0,68	1,31	1,30
H_2O.	2,75	1,73	2,13	2,39	3,36	1,55	2,05	1,92	2,42	1,12
	89,83	89,99	82,80	68.76	57,34			59,52		

Tabelle III. In H Cl unlösl. Theil.

	Norwegen.				Böhmen.					
	Kalk von Birid.	Kalk von Oksna.	Kalk von Helgö.	Paradoxideskalk von Granum.	Graptolithenschiefer von Sct. Prokop étage E, e, 1.	Graptolithenschiefer von Dworek étage E, 1.	Orthoceratitenkalk von Lochkow étage E, e, 2.	Schwarzer Marmor von Lochkow étage F, f, 1.	Tentakulitenkalk von Hlubočepy étage G, g, 2.	Rother Kalk von Hlubočepy étage G, g, 3.
Si O_2.	7,15	4,89	14,99	22,48	28,48			35,06		
$Al_2O_3 + fe_2O_3$.	1,87	1,80	1,87	6,27	8,14			2,75		
Ca O.	Spur.	—,—	—,—	—,—	—,—			—,—		
Mg O.	„	0,04	0,16	0,16	0,33			0,17		
K_2O.	0,75	0,47	0,65	1,79	1,59			0,59		
Na_2O.	0,57	0,14	0,47	1,07	1,10			0,47		
C.	0,01	1,68	0,10	0,29	2,69	2,97	4,17	0,09	1,43	—,—
H.	0,03	0,06	0,02	0,22	0,29	1,48	1,62	0,02	0,84	—,—
S.	—,—	0,07	—,—	—,—	—,—	0,06	—,—	—,—	—,—	—,—
	10,38	9,15	18,26	32,28	42,62			39,15		

Tabelle IV.

	In H Cl löslich	In H Cl unlöslich.	$Ca_3(PO_4)_2$.	$CaCO_3$	$MgCO_3$.	Dolomit.	Calcit.	Verhältniss Dolomit zu Calcit, Dolomit = 1.	
Kalk von Birid.	89,7	10,3	0,13	40,81	1,64	3,54	38,91	1 : 10	Norwegen.
„ „ Öksna.	90,81	9,19	0,18	38,59	3,75	8,21	34,13	1 : 4	
„ „ Helgö.	81,69	18,31	0,09	41,08	1,95	4,27	38,7	1 : 9	
Paradoxideskalk von Granum.	67,72	32,28	0,98	49,77	3,07	6,72	46,12	1 : 7	
Graptolithenschiefer von Procop E, e, 1.	58,61	41,39	0,12	42,88	2,79	6,11	39,56	1 : 6	Böhmen.
Graptolithenschiefer von Dworek E, 1.	89,25	10,75	2,56	77,02	3,63	8,05	72,60	1 : 9	
Orthoceratitenkalk v. Lochkow E, e, 2.	98,77	1,23	0,27	96,31	1,21	2,65	94,87	1 : 35	
Schwarzer Marmor v. Lochkow F, f, 1.	59,81	40,19	0,78	47,34	5,22	11,43	41,13	1 : 3	
Tentakulitenkalk v. Hlubočepy G, g, 2.	61,14	38,86	2,72	43,20	2,12	4,64	40,68	1 : 8	
Rother Kalk von Hlubočepy G, g, 3.	93,84	6,16	3,29	84,63	6,95	15,22	76,36	1 : 5	

Beim Vergleich der durch die chemische Analyse erzielten Resultate lassen sich für die einzelnen Bestandtheile folgende Grenzwerthe feststellen.

Was zunächst die in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile betrifft, so finden wir, dass dieselben ausserordentlichen Schwankungen unterworfen sind. Bei den norwegischen Gesteinen bewegen sich die Grenzwerthe zwischen 9,1 bis 32,2%, bei den böhmischen zwischen 1,2 und 41,3%. Dieselbe Thatsache bestätigen sämmtliche Analysen, die ich eingangs meiner Arbeit erwähnt habe. v. Inostranzeff findet für den in Salzsäure unlöslichen Rückstand zwischen 1 und 36%, Rummler zwischen 0,7 bis 15,6%, Petzoldt zwischen 13 und 35,2% und endlich Forbes zwischen 5,13 und 73,1%.

Durch das Resultat der chemischen Analyse erhält die Behauptung, die ich schon bei der mikroskopischen Untersuchung der Gesteine aufstellte, dass die in Salzsäure unlöslichen Rückstände gewissermassen als accessorische Bestandtheile zu betrachten seien, eine neue Stütze. Es könnten sonst die Zahlen für dieselben nicht so weit auseinandergehen. Als Anhaltspunkte für die Lagerungsverhältnisse vorliegender Gesteine sind deshalb diese Zahlen nicht zu gebrauchen. Ich möchte mir erlauben, aus einer Arbeit von F. Pfaff, welcher Kalke und Dolomite aus verschiedenen Formationen untersucht hat, einiges mitzutheilen. „Die Menge der unlöslichen Bestandtheile ist eine ungemein schwankende. Wir finden hier unter den ältesten krystallinischen Kalken solche mit sehr hohem Gehalt an unlöslichen Bestandtheilen neben anderen mit einem sehr geringen, gerade so wie in den jüngeren, z. B. in der Kreide, ja selbst in ein und derselben Formation finden sich sehr weit auseinandergehende Grenzwerthe. Bei genauerer Untersuchung der verschiedenen Schichtensysteme einer und derselben Formation dürfte sich dasselbe Resultat ergeben, das die detaillirten Untersuchungen der Trias und des Jura von Württemberg und Bayern erkennen lassen.“

Die Sesquioxyde sind in den norwegischen Kalken zwischen 2,7 und 16,5%, bei den böhmischen zwischen 3 und 14,9% enthalten, während bei den finnischen, welche Lemberg einer Untersuchung unterzogen hat, das Minimum 16,4% ist, was bei den von mir bearbeiteten Gesteinsproben nicht einmal als Maximum erreicht wird, das Maximum 24,5%. Es müssen offenbar im finnischen Silur die Verhältnisse anders gelagert gewesen sein als im norwegischen und böhmischen.

Der Gehalt an Calciumcarbonat ist bei einigen aus dem norwegischen Silur stammenden Kalken, nemlich bei dem Kalke von Birid, Oksna und Helgö merkwürdigerweise nahezu gleich, 38,5—41%.

Ich kam daher im Anfang meiner Untersuchung fast auf die Vermutung, es möchten ähnliche Verhältnisse auch bei den Gesteinen aus dem Silurgebiet Böhmens obwalten. Dies bestätigte sich aber bei dem weitern Verlauf der Arbeit durchaus nicht. Wurde ich doch schon durch die Analyse des Paradoxideskalkes von Granum, der ebenfalls dem Silurbecken von Christiania angehört, eines anderen belehrt. Der Procentgehalt an Calciumcarbonat ist hier im Vergleich zu den eben erwähnten Kalken ein sehr hoher, 49,7%. Da nun in ein und demselben Silurgebiet nicht einmal nahezu gleiche Verhältnisse vorliegen, so durfte ich natürlich von vorneherein nicht erwarten, dass etwa

Schichten verschiedener Silurterritorien einen Vergleich miteinander zuliessen. Wie verhält es sich nun mit den böhmischen Kalken? Bei denselben haben die Gesteine aus den verschiedenen Schichten noch viel grössere Differenzen im Gehalt an Calciumcarbonat aufzuweisen als die norwegischen. Der Gehalt schwankt zwischen 42,8 und 96,3%.

Die Mengenverhältnisse von kohlensaurer Magnesia bewegen sich in einem engeren Rahmen und zwar bei den norwegischen Kalken zwischen 1,6 und 3,7%, während bei den böhmischen die Grenzwerthe schon weiter auseinanderliegen, 1,2% Minimum, 6,9% Maximum. Beim Vergleich mit den veröffentlichten Analysen lassen sich folgende Grenzwerthe feststellen.

bei v. Inostranzeff	$CaCO_3$	38—95%
	$MgCO_3$	1—44%
bei Rummler	$CaCO_3$	66,5—89,4%
	$MgCO_3$	Spur — 8,9%
bei Forbes	$CaCO_3$	19,5—90%
	$MgCO_3$	0,2—18%
bei Lemberg	$CaCO_3$	0,3—12,3%.

Ein jedes der hier bearbeiteten Gesteine ist mehr oder weniger dolomitischer Natur. Bei der Feststellung des Verhältnisses des Dolomites zum Calcit wurde Dolomit gleich 1 gesetzt; dieses Verhältnis stellt sich bei den norwegischen Gesteinen als 1 : 4 bis 1 : 10, bei den böhmischen als 1 : 3 bis 1 : 35 heraus. Der Orthoceratitenkalk hingegen von Lochkow ist fast als reiner Calcit zu bezeichnen, was aus dem dolomitischen Verhältnis 1 : 35 und aus dem ausserordentlich hohen Gehalt von Calciumcarbonat, 96,31% gegenüber dem von Magnesiumcarbonat 1,21% hervorgeht.

Der Gehalt an Calciumphosphat ist ziemlich hoch; bei den norwegischen Gesteinen erreicht er kein ganzes Procent; bei den böhmischen, bei dem rothen Kalk von Hlubocepy, steigt er sogar bis 3,2%.

Die Alkalien sind in ziemlich constanten Mengen vertreten, im norwegischen Silur von 2,2 bis 5,6%, im böhmischen von 2,1 bis 4,5%.

Die organische Substanz bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff ist in ziemlich reichem Maasse vorhanden, bei den norwegischen Kalken von 0,4 bis 2,7%, während dieselbe bei den böhmischen, wie bei dem Orthoceratitenkalk von Lochkow, sogar bis 5,7% angereichert ist.

In den Analysen böhmischer bituminöser Silurgesteine, die Rummler ausgeführt hat, findet sich die organische Substanz in einer Menge von 5,1 bis 10,3%. Der Wassergehalt bewegt sich zwischen 1,1 und 3,3%, bei den Analysen von Lemberg von 0,4—1,8%. Zur besseren Uebersicht der eben besprochenen Thatsachen habe ich die Grenzwerthe der einzelnen Bestandtheile in folgenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt.

	a. bei den norwegischen u. böhmischen Steinen.	b. bei den norweg.	c. bei den böhm.	d. bei Lemberg.
Sesquioxyde.	2,7 —16,5	2,7 —16,5	3 —14,9	16,4—24,5
Ca O.	26,6 —54,1	28,1 —49,7	26,6 —54,1	0,9—18,5
Mg O.	0,6 — 3,4	0,6 — 2,1	0,6 — 3,4	1,4 — 7,8
K_2 O.	0,9 — 2,9	1,5 — 2,9	0,9 — 2,4	1,2 —10,8
Na_2 O.	0,7 — 2,7	0,7 — 2,7	1,2 — 2,1	1,1 — 4,6
Si O_2.	1,3 —35,5	4,3 —22,0	1,3 —35,5	47,7 —68,8
CO_2.	20,1 —43,0	23,0 —33,0	20,1 —43,0	0,13— 5,41
P_2 O_5.	0,1 — 1,3	0,06— 0,3	0,05— 1,3	— —
C.	0,01— 4,1	0,01— 1,6	0,09— 4,1	— —
H.	0,02— 0,16	0,03— 0,7	0,02— 1,6	— —
H_2 O.	1,1 — 3,3	1,07— 2,3	1,1 — 3,3	0,4 — 1,8

	v. Inostranzeff.	Rummler.	Petzoldt.	Forbes.	Lemberg.	Laible. Norwegen	Laible. Böhmen.
In HCl unlösl.	1—36	0,7—15,6	13 — 35,2	5,13—73,1		9,1—32,2	1,2—41,3
$Ca_3 (PO_4)_2$.				0,3 — 1,2		0,1— 0,9	0,1— 3,2
$Ca CO_3$.	38—95	66,5 - 89,4		19,5 —90	0,3--12,3	38,5—49,7	42,8—96,3
$Mg CO_3$.	1—44	Spur— 8,9		0,2 — 1,8		1,6— 3,7	1,2— 6,9
Dolomit.						3,5— 8,2	2,6—15,2
Calcit						34,1—46,1	39,5—94,8
Verhältniss Dolomit zu Calcit, Dolomit = 1						1 : 4 - 1 : 10	1 : 3—1 : 35
org.		5,10--10,3	0,14— 0,79	0,3 — 4,9		0,04—1,7	0,1—5,7
Substanz.		Bitum.	org. Subst.			C+H	C+H

Zum Schluss wurde noch versucht, ob sich nicht aus den in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen irgend eine chemische Formel für einen Feldspath oder Glimmer aufstrllen liesse. Doch diese Spekulation erwies sich in vorliegendem Fall als verfehlt, da das Verhältniss zwischen den Aequivalenten ebenso auch zwischen den Sauerstoffquotienten kein constantes, sondern ein ungemein schwankendes ist.

Aequivalente.

	Kalk v. Birid	Kalk v. Oksna.	Kalk v. Helgö.	Paradoxideskalk v. Granum.	Graptoiithenschiefer v. Snct. Prokop.	Orthoceratitenkalk v. Lochkow.
$Si\ O_2$.	7,6	11	15	10,55	13,87	22,5
$R_2\ O_3$.	1,13	2,4	1,11	1,72	2,25	1
R O.	1	1	1	1	1	1

Sauerstoffquotienten.

$Si\ O_2$.	13,8	19,43	26,58	18,07	22,25	60,94
$R_2\ O_3$.	3,2	6,33	2,93	4,61	5,58	4,47
R O.	1	1	1	1	1	1